

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年2月6日 (06.02.2003)

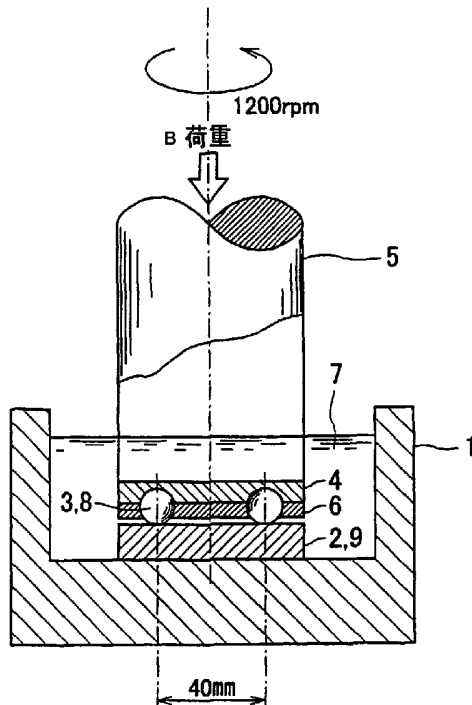
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/010113 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/587
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07435
- (22) 国際出願日: 2002年7月23日 (23.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-223534 2001年7月24日 (24.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒105-8001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 小松 通泰 (KOMATSU, Michiyasu) [JP/JP]; 〒247-0013 神奈川県横浜市栄区上郷町262-32-1-213 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 波多野 久 (HATANO, Hisashi); 〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階 東京国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: WEAR-RESISTANT SILICON NITRIDE MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 窒化けい素製耐摩耗性部材およびその製造方法



A スラスト型転がり摩耗試験装置

A...THRUST ROLLING ABRASION TESTER

B...LOAD

(57) Abstract: A wear-resistant silicon nitride member, characterized in that it is made of a sintered silicon nitride material which comprises, in mass %, a rare earth element as a sintering aid in an amount of 2 to 10 % in terms of oxide, 2 to 7 % of MgAl₂O₄ spinel, 1 to 10 % of silicon carbide, at least one element selected from the group consisting of Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, Nb and Cr in an amount of 5 % or less in terms of its oxide, has a porosity of 1 % or less, a three point bending strength of 900 MPa or more, and a fracture toughness of 6.3 MPa · m^{1/2} or more, wherein a mixture of MgO and Al₂O₃ may be used in place of MgAl₂O₄; and a method for manufacturing the member. The silicon nitride member exhibits excellent rolling characteristics in addition to high strength and high toughness.



WO 03/010113 A1



(57) 要約:

焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～10質量%, $MgAl_2O_4$ スピネルを2～7質量%, 炭化けい素を1～10質量%, Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下含有し、気孔率が1%以下であり、3点曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値が $6.3 MPa \cdot m^{1/2}$ 以上である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材である。なお上記 $MgAl_2O_4$ スピネルに代えて、MgOと Al_2O_3 との混合物を用いても同様な作用効果が得られる。上記構成によれば、高強度、高靱性特性に加えて、特に転がり特性が優れた耐摩耗性部材およびその製造方法を提供することができる。

明 細 書

窒化けい素製耐摩耗性部材およびその製造方法

5

技術分野

本発明は窒化けい素を主成分とする耐摩耗性部材およびその製造方法に係り、特に1600℃以下の低温度で焼結した場合においても、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密さと窒化けい素焼結体本来の機械的強度に加えて、優れた耐摩耗性、特に転がり寿命特性を発揮でき、耐久性に優れた転がり軸受け部材として好適な窒化けい素製耐摩耗製部材およびその製造方法に関する。

15 背景技術

従来の窒化けい素焼結体の焼結組成としては窒化けい素-希土類酸化物-酸化アルミニウム系、窒化けい素-希土類酸化物-酸化アルミニウム-酸化チタニウム系等が知られている。上記焼結組成における希土類酸化物等の焼結助剤は、焼結中にSi-希土類元素-A1-O-N等からなる粒界相（液相）を生成させ、焼結体を緻密化し高強度化するために添加されている。

従来の窒化けい素焼結体は窒化けい素原料粉末に上記のような焼結助剤を添加物として加えて成形し、得られた成形体を焼成炉を使用して1700～1900℃程度の高温で所定時間焼成する方法で量産されている。

しかしながら、上記従来の製造方法においては、焼結温度が1700～1900℃と極めて高いため、焼成炉およびその付属機器の耐熱仕様を高度化する必要があり、製造設備費が高騰する上に、連続式の製造プロセスを採用することが困難であり、窒化けい素焼結体の製造コストが大幅に上昇するとともに量産性が低下する問題点があった。

また、上記従来方法によって製造された窒化けい素焼結体では、曲げ強度や破壊靱性値、

耐摩耗性が向上しているものの充分ではなく、特に優れた摺動特性を必要とする転がり軸受け部材としての耐久性については不十分であり、さらなる改良が要請されている。

近年、精密機器用部材としてのセラミックス材料の需要が増加しており、このような用途においては、高硬度で軽量で耐摩耗性が優れるというセラミックスの特長が、高耐食性
5 と低熱膨張性という性質とともに利用されている。特に、高硬度と耐摩耗性との観点から、軸受などの摺動部を構成する耐摩耗性部材としての用途も急速に拡大している。

しかしながら、軸受などの転動ボールをセラミックス製耐摩耗性部材で構成した場合、転動ボールが高い応力レベルで繰り返し接触しながら転動したときに、耐摩耗性部材の転がり寿命が未だ十分ではなく、短期間の運転により耐摩耗性部材の表面が剥離したり、割
10 れを生じてしまうため、軸受を装着した機器に振動を生じたり、損傷を引き起こす事故が発生し易く、いずれにしても機器構成部品材料としての耐久性および信頼性が低いという問題点があった。

本発明は上記のような課題要請に対処するためになされたものであり、特に1600℃以下の低温度で焼結して製造した場合であっても、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の
15 緻密さと窒化けい素焼結体本来の高い機械的強度に加えて、耐摩耗性、とりわけ転がり寿命特性が優れた転がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

20 発明の開示

本発明者は上記目的を達成するため、従来の窒化けい素焼結体を製造する際に、一般的に使用されていた窒化けい素原料粉末の種類、焼結助剤や添加物の種類および添加量、焼成条件を種々変えて、それらの要素が焼結体の特性に及ぼす影響を実験により確認した。

その結果、微細な窒化けい素原料粉末に希土類酸化物、 $MgAl_2O_4$ スピネルまたは
25 酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合物、炭化けい素、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crから成る群より選択される少なくとも1種を所定量添加した原料混合体を調製したときに、焼結性が大幅に改善され、1600℃以下の低温度で焼結したときに、さらには焼結した後に所定の条件で熱間静水圧プレス(HIP)処理したときに、

従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密性および高い機械的強度に加えて、優れた耐摩耗性、特に転がり寿命特性が優れた転がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材が得られることが判明した。

本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

- 5 すなわち、本発明に係る窒化けい素製耐摩耗性部材は、焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～10質量％、 $MgAl_2O_4$ スピネルを2～7質量％、炭化けい素を1～10質量％、Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量％以下含有し、気孔率が1％以下であり、3点曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値が $6.3 MPa \cdot m^{1/2}$ 以上である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする。

- また上記添加成分としての $MgAl_2O_4$ スピネルの代りに、酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合物を添加した場合においても、同等の作用効果が得られる。すなわち、本発明に係る他の窒化けい素製耐摩耗性部材は、焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～10質量％、酸化マグネシウムを1～2質量％、酸化アルミニウムを2～5質量％、炭化けい素を1～10質量％、Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量％以下含有し、気孔率が1％以下であり、3点曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値が $6.3 MPa \cdot m^{1/2}$ 以上である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする。

- さらに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体の粒界相に存在する凝集偏析の幅の最大値が $5 \mu m$ 以下であることが好ましい。

また、前記窒化けい素焼結体の粒界相に存在する凝集偏析の幅の平均値が $2 \mu m$ 以下であることが好ましい。

- 窒化けい素原料混合体を焼結すると、焼結助剤や添加物成分化合物が液相となって粒界相が形成される。この粒界相における液相成分が凝集偏析して粗大になると焼結体の機械的強度が低下し、特に耐摩耗性部材とした場合に転がり特性が低下してしまう。そのため、粒界相における凝集偏析部の最大幅は $5 \mu m$ 以下とすることが好ましく、また凝集偏析部の幅の平均値は $2 \mu m$ 以下となるような微細な組織構造を有することが好ましい。

また、上記耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体の三点曲げ強度は900MPa以

上であり、破壊靱性値は $6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上となる。この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材の上面に設定した直径40mmの軌道上に直径が9.35mmである3個のS U J 2製転動鋼球を配置し、この転動鋼球に39.2MPaの荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転がり寿命が 1×10^7 回以上である耐摩耗性部材とすることも可能である。

さらに、上記窒化けい素焼結体の圧砕強度が200MPa以上であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材から直径が9.35mmである3個の転動ボールを調製する一方、S U J 2製鋼板の上面に設定した直径40mmの軌道上に上記3個の転動ボールを配置し、この転動ボールに5.9GPaの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボールの表面が剥離するまでの時間で定義される転がり疲労寿命が400時間以上である耐摩耗性部材とすることも可能である。

また、本発明に係る耐摩耗性部材において、前記窒化けい素焼結体はTi, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下含有する。

さらに、前記窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材が転がり軸受け部材であるときに、特に優れた摺動特性および耐久性を発揮させることが可能である。

また本発明に係る窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法は、酸素を1.5質量%以下、 α 相型窒化けい素を90質量%以上含有し、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して2~10質量%、 MgAl_2O_4 スピネルを2~7質量%、炭化けい素を1~7質量%、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で温度1600℃以下で焼結することを特徴とする。

上記製造方法において、上記添加成分としての MgAl_2O_4 スピネルの代りに、酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合物を添加した場合においても、同等の作用効果が得られる。すなわち、本発明に係る窒化けい素製耐摩耗性部材の他の製造方法は、酸素

を1.5質量%以下、 α 相型窒化けい素を90質量%以上含有し、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して2~10質量%、酸化マグネシウムを1~2質量%、酸化アルミニウムを2~5質量%、炭化けい素を1~7質量%、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で温度 1600°C 以下で焼結することを特徴とする。

また焼結後、前記窒化けい素焼結体に対し、 $30\ \text{MPa}$ 以上の非酸化性雰囲気中で 1600°C 以下の温度で熱間静水圧プレス(HIP)処理を実施することが好ましい。

上記製造方法によれば、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体を調製する際に、希土類元素酸化物、 MgAl_2O_4 スピネルまたは酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合体、炭化けい素、Ti, Hf, Zr等の化合物を添加しているため、 MgAl_2O_4 スピネルが酸化イットリウムなどの希土類酸化物と共に窒化けい素原料粉末と反応して低融点の液相を生成して焼結促進剤として機能し、 1600°C 以下の低温での緻密化を可能とするとともに結晶組織において粒成長を抑止する機能を果し窒化けい素焼結体の組織構造を微細化し機械的強度を向上させる。

また炭化けい素は単独に粒子分散し、窒化けい素焼結体の転がり寿命特性を顕著に改善する一方、Ti, Hf, Zrなどの化合物は希土類酸化物等の焼結促進剤としての機能を促進するとともに、SiCと同様に結晶組織において分散強化の機能を果し、窒化けい素焼結体の機械的強度を向上させる。その結果、窒化けい素結晶組織中に希土類元素等を含む微細な粒界相が形成され、その粒界相中の凝集偏析部の幅の最大値が $5\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらには幅の平均値が $2\ \mu\text{m}$ 以下と微細になり、最大気孔径が $0.4\ \mu\text{m}$ 以下であり、気孔率が1.0%以下、三点曲げ強度が室温で $900\ \text{MPa}$ 以上であり、破壊靱性値が $6.3\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上であり、圧碎強度が $200\ \text{MPa}$ 以上の機械的特性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られる。

本発明方法において使用され、耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体の主成分となる窒化けい素粉末としては、焼結性、曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命を考慮して、酸素含有量が1.7質量%以下、好ましくは0.7~1.5質量%である α 相型窒化けい素を90質量%以上、好ましくは92~97質量%含有し、平均粒径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、

好ましくは0.4~0.8 μm 程度の微細な窒化けい素粉末を使用することが好ましい。

なお、窒化けい素原料粉末としては α 相型のものと β 相型のものとが知られているが、 α 相型の窒化けい素原料粉末では焼結体とした場合に強度が不足し易い傾向がある一方、 β 相型の窒化けい素原料粉末では高温度焼成が必要であるが、アスペクト比が高い窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ高強度の焼結体を得られる。しかるに、本発明において

5 窒化けい素結晶粒子が複雑に入り組んだ高強度の焼結体を得られる。しかるに、本発明においては α 相型原料粉末を1600℃以下の低温度で焼成して窒化けい素焼結体としているため、 α 相型と β 相型の窒化けい素結晶粒子が混在する焼結体を得られる。そして、 α 相型の結晶粒子が β 相型中に少量混在することによって、実質的複合材料的な構成となり焼結体の強度および靱性値が改善されるのである。

10 本発明方法において、 α 相型窒化けい素粉末の配合量を90質量%以上の範囲に限定した理由は、90質量%以上の範囲で焼結体の曲げ強度、破壊靱性値および転がり寿命が格段に向上し、窒化けい素の優れた特性が顕著となるためである。一方、焼結性を考慮すると、97質量%までの範囲とする。好ましくは92~95質量%の範囲とすることが好ましい。

15 その結果、窒化けい素の出発原料粉末としては、焼結性、曲げ強度、破壊靱性値、転がり寿命を考慮して、酸素含有率が1.7質量%以下、好ましくは0.7~1.5質量%であり、 α 相型窒化けい素を90質量%以上含有し、平均粒径が1.0 μm 以下、好ましくは0.4~0.8 μm 程度の微細な窒化けい素粉末を使用することが好ましい。

特に平均粒径が0.7 μm 以下の微細な原料粉末を使用することにより、少量の焼結

20 助剤であっても気孔率が1.0%以下の緻密な焼結体を形成することが可能である。この焼結体の気孔率はアルキメデス法により容易に計測できる。

また本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体に含有される全酸素量は4.5質量%以下に抑制することが好ましい。この焼結体の全酸素量が4.5質量%を超えると結晶粒界相中の最大気孔径が大きくなり疲労破壊の起点となり易く、耐摩耗性部材の転

25 がり（疲労）寿命が低下する。好ましくは4.0質量%以下とする。

なお、上記のように規定する「焼結体の全酸素量」とは、窒化けい素焼結体を構成している酸素の全量を質量%で示したものである。したがって、酸素が窒化けい素焼結体中に金属酸化物や酸窒化物等として存在している場合は、その金属酸化物（および酸窒化物）

量ではなく、その金属酸化物（および酸窒化物）中の酸素量に着目したものである。

さらに本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体の粒界相中の最大気孔径は0.4 μm 以下とすることが好ましい。この最大気孔径が0.4 μm を超えると、特に疲労破壊の起点となり易く、耐摩耗性部材の転がり（疲労）寿命が低下する。好ましくは

5 0.2 μm 以下とする。

また窒化けい素原料粉末に焼結助剤として添加する希土類元素としては、Y, Ho, Er, Yb, La, Sc, Pr, Ce, Nd, Dy, Sm, Gdなどの酸化物もしくは焼結操作により、これらの酸化物となる物質が単独で、または2種以上の酸化物を組み合わせたものを含んでもよい。これらの焼結助剤は、窒化けい素原料粉末と反応して液相を生成し、

10 焼結促進剤として機能する。

上記焼結助剤の添加量は、酸化物換算で原料粉末に対して2～10質量%の範囲とする。この添加量が2質量%未満の場合は、焼結体の緻密化あるいは高強度化が不十分であり、特に希土類元素がランタノイド系元素のように原子量が高い元素の場合には、比較的強度で比較的到低熱伝導率の焼結体が形成される。一方、添加量が10質量%を超える過

15 量となると、過量の粒界相が生成し、気孔の発生量が増加したり、強度が低下し始めるので上記範囲とする。特に同様の理由により3～8質量%とすることが望ましい。

また、本発明において添加成分として使用する MgAl_2O_4 スピネルは、酸化イットリウム等の希土類酸化物と共に窒化けい素原料粉末と反応して低融点の液相を生成し焼結促進剤として機能し、1600℃以下の低温での焼結体の緻密化を可能にすると共に、結

20 晶組織において粒成長を制御する機能を果し、窒化けい素焼結体の機械的強度を向上させる成分である。また、焼結時に α 相型窒化けい素から β 相型窒化けい素へ変化する転移温度を低下させて、低温で緻密化が進行するため焼結後における結晶組織にある程度の α 相型窒化けい素相を残存せしめて、焼結体の強度および破壊靱性値を向上させる。

上記 MgAl_2O_4 スピネルの代わりに酸化マグネシウム (MgO) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) との混合体を使用した場合においても同等な作用効果が得られる。この場合における MgO の添加量は、1～2質量%の範囲とされる。添加量が1質量%未満では焼結体の緻密化が不十分である一方、2質量%を超えるように過量になる場合には焼結体の強度や耐摩耗性部材としての転がり寿命特性が低下する。

また、 Al_2O_3 の添加量は、2～5質量%の範囲とされる。添加量が2質量%未満では焼結体の緻密化が不十分である一方、5質量%を超えるように過量になる場合には焼結体の強度や耐摩耗性部材としての転がり寿命特性が低下する。

また本発明において添加成分として使用する炭化けい素（SiC）は、結晶組織において単独に粒子分散して窒化けい素焼結体の転がり寿命を著しく改善する機能を果するとともに、 Si_3N_4 焼結体の曲げ強度および破壊靱性値などの機械的強度を向上させるために1～10質量%の範囲で添加される。

この炭化けい素の添加量が1質量%未満の場合においては添加効果が不十分である一方、10質量%を超える過量となる場合には焼結体の緻密化が不十分となり焼結体の曲げ強度の低下が起こるため、添加量は1～10質量%の範囲とされるが、好ましくは3～7質量%の範囲とする。特に3.5～6質量%とすることが望ましい。

なお、上記炭化けい素には α 型と β 型とが存在するが、双方とも同一の作用効果を発揮する。

また本発明において他の添加成分として、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crを、酸化物、炭化物、窒化物、けい化物、硼化物として5質量%以下の範囲で添加する。これらの化合物は、上記希土類元素の焼結促進剤としての機能を促進すると共に、焼結時に α 相型窒化けい素から β 相型窒化けい素へ変化する転移温度をさらに低下させる上に、結晶組織において分散強化の機能を果し Si_3N_4 焼結体の機械的強度を向上させるものであり、特に、Ti, Zr, Hfの化合物が好ましい。これらの化合物の添加量が酸化物換算で0.3質量%未満の場合においては添加効果が不十分である一方、5質量%を超える過量となる場合には焼結体の機械的強度や転がり寿命の低下が起こるため、添加量は5質量%以下の範囲とする。特に0.5～3質量%とすることが望ましい。

また上記Ti, Zr, Hf等の化合物は窒化けい素セラミックス焼結体を黒色系に着色し不透明性を付与する遮光剤としても機能する。

また焼結体の気孔率は耐摩耗性部材の転がり寿命および曲げ強度に大きく影響するため1.0%以下となるように製造する。気孔率が1.0%を超えると、疲労破壊の起点となる気孔が急増して耐摩耗性部材の転がり寿命が低下するとともに、焼結体の強度低下が起こる。

本発明に係る耐摩耗性部材を構成する窒化けい素焼結体は、例えば以下のようなプロセスを経て製造される。すなわち前記所定の微細粒径を有し、また酸素含有量が少ない微細な窒化けい素粉末に対して所定量の焼結助剤、 $MgAl_2O_4$ スピネルまたは MgO と Al_2O_3 との混合体、炭化けい素、有機バインダ等の必要な添加剤およびTi等の化合物

5 を加えて原料混合体を調製し、次に得られた原料混合体を成形して所定形状の成形体を得る。原料混合体の成形法としては、汎用の金型プレス法、ドクターブレード法のようなシート成形法などが適用できる。

上記金型プレス法で成形体を形成する場合において、特に焼結後において気孔が発生し難い粒界相を形成するためには、原料混合体の成形圧力を120MPa以上に設定することが必要である。この成形圧力が120MPa未満である場合には、主として粒界相を構成する成分となる希土類元素化合物が凝集した箇所が形成され易い上に、十分に緻密な成形体となり得ず、クラックの発生が多い焼結体しか得られない。

10

上記粒界相の凝集した箇所（偏析部）は疲労破壊の起点となり易いため、耐摩耗性部材の寿命耐久性が低下してしまう。一方、成形圧力を200MPaを超えるように過大にした場合、成形型の耐久性が低下してしまうので、必ずしも製造性が良いとは言えない。そのため、上記成形圧力は120～200MPaの範囲が好ましい。

15

上記成形操作に引き続いて、成形体を非酸化性雰囲気中で温度600～800℃、または空気中で温度400～500℃で1～2時間加熱して、予め添加していた有機バインダ成分を十分に除去し、脱脂する。

次に脱脂処理された成形体を窒素ガス、水素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを充填した非酸化性雰囲気中で1600℃以下の温度で0.5～10時間、常圧焼結または加圧焼結を行う。加圧焼結法としては、雰囲気加圧焼結、ホットプレス、HIP処理など各種の加圧焼結法が用いられる。

20

また上記焼結後、得られた窒化けい素焼結体に対し、さらに30MPa以上の非酸化性雰囲気中で温度1600℃以下で熱間静水圧プレス（HIP）処理を実施することにより、疲労破壊の起点となる焼結体の気孔の影響をより低減できるため、さらに改善された耐摩耗特性および転がり寿命特性を有する耐摩耗性部材が得られる。

25

上記製法によって製造された窒化けい素製耐摩耗性部材は全酸素量が4.5質量%以下

で気孔率が1.0%以下、最大気孔径が0.4 μ m以下であり、また三点曲げ強度が常温で900MPa以上と機械的特性にも優れている。

また、圧碎強度が200MPa以上、破壊靱性値が6.3MPa \cdot m^{1/2}以上である窒化けい素製耐摩耗性部材を得ることもできる。

- 5 本発明に係る耐摩耗性部材およびその製造方法によれば、所定量の希土類元素、MgAl₂O₄スピネルまたは酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合物、炭化けい素、Ti, Hf, Zr, 等の化合物を添加した原料混合体を調製しているため、焼結性が大幅に改善され、1600 $^{\circ}$ C以下の低温度で焼結した場合においても、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密性および高い機械的強度に加えて、優れた耐摩耗性、特に転がり寿命
- 10 特性が優れた転がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材が得られる。

換言すると、本発明に係る耐摩耗性部材では、所定の焼結助剤を用いると共に焼結温度を1600 $^{\circ}$ C以下にすることにより、窒化けい素結晶粒子の粒成長を抑制することができる。粒成長を抑制することができるので、窒化けい素結晶粒子同士により形成される3重点が小さくなり粒界相の幅を小さくすることができるのである。

- 15 また、焼結温度を1600 $^{\circ}$ C以下と低くすることにより、焼結時に形成される粒界相の幅を小さくすると共に、粒界相成分（または粒界相中の不純物）が揮発する（またはガスとして系外へ排出される）ことを防止していることから、気孔の発生が抑制されて最大気孔径を極微小化することが可能であり、転がり寿命特性および耐久性が優れた耐摩耗性部材が得られる。そのため、この耐摩耗性部材を転がり軸受部材として使用して軸受部を調
- 20 製した場合には、長期間に亘って良好な転動特性を維持することが可能であり、動作信頼性および耐久性に優れた回転機器を提供することができる。また、他の用途としては、エンジン部品、各種治工具、各種レール、各種ローラなど耐摩耗性を要求される様々な分野に適用可能である。

25

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る耐摩耗性部材の転がり寿命特性を測定するためのスラスト型転がり摩耗試験装置の構成を示す断面図である。

符号の説明

- 1…装置本体、2…耐摩耗性部材、3…転動鋼球、4…ガイド板、5…駆動回転軸、6
5 …保持器、7…潤滑油、8…転動ボール（窒化けい素製）、9…軸受鋼板（S U J 2 製）。

発明の実施するための最良の形態

次に本発明の実施形態を以下に示す実施例を参照して具体的に説明する。

10 実施例 1～3

実施例 1 として、酸素量が 1.3 質量%であり、 α 相型窒化けい素 9.7%を含む平均粒径 $0.55 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 （窒化けい素）原料粉末 8.6 質量%に、焼結助剤として平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ の Y_2O_3 （酸化イットリウム）粉末を 5 質量%と、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の MgAl_2O_4 スピネル粉末 5 質量%と、平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の β 相型 SiC （炭化けい素）を 5 質量%と、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の ZrO_2 （酸化ジルコニウム）粉末を 1 質量%を添加し、エチルアルコール中で粉碎媒体として窒化けい素製ボールを用いて 9.6 時間湿式混合したのち乾燥して原料混合体を調製した。

次に得られた原料粉末混合体に有機バインダを所定量添加し調合造粒粉としたのち、 130MPa の成形圧力でプレス成形し、曲げ強度測定用サンプルとして $50 \text{mm} \times 50 \text{mm} \times$ 厚さ 5mm の成形体と、転がり寿命測定用サンプルとして直径 $80 \text{mm} \times$ 厚さ 6mm の成形体とを多数製作した。次に得られた成形体を 450°C の空気気流中において 4 時間脱脂したのち、 0.7MPa の窒素ガス雰囲気中にて温度 1550°C で 6 時間焼結して実施例に係る窒化けい素焼結体製耐摩耗性部材を調製した。

一方、実施例 1 で得られた焼結体に対して窒素ガス雰囲気中で圧力 100MPa にて温度 1500°C で 1 時間加熱する熱間静水圧プレス（HIP）処理を実施することにより、実施例 2 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

また、実施例 3 として、 MgAl_2O_4 スピネル粉末の代替として平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の MgO （酸化マグネシウム）粉末を 1.5 質量%と平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ の Al_2O_3

(酸化アルミニウム)粉末を3.5質量%とを添加した点以外は実施例2と同一条件で処理することにより実施例3に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

比較例1～4

比較例1としてSiC粉末を添加しない点以外は実施例1と同一条件で処理することにより比較例1に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

また、比較例2として比較例1で得られた焼結体を温度1500℃の窒素ガス雰囲気中で100MPaの加圧力を作用させるHIP処理を1時間実施することにより、比較例2に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

さらに比較例3として、MgAl₂O₄スピネル粉末に代えて平均粒径0.8μmのAl₂O₃粉末を5質量%添加した点以外は実施例1と同一条件で処理して比較例3に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

さらに、比較例4として酸素量が1.7質量%であり、α相型窒化けい素を91%含む平均粒径1.5μmのSi₃N₄(窒化けい素)原料粉末を使用した点以外は実施例2と同一条件で処理することにより比較例4に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を調製した。

こうして得られた各実施例および比較例に係る各窒化けい素製耐摩耗性部材について気孔率、粒界相中の凝集偏析の幅の最大値および平均値、室温での3点曲げ強度、マイクロインデンテーション法における新原方式による破壊靱性値および転がり寿命を測定して表1に示す結果を得た。

なお、焼結体の気孔率はアルキメデス法によって測定する一方、粒界相中の凝集偏析の幅の最大値および平均値は、焼結体の観察断面の中から、単位面積100μm×100μmを任意の3箇所選択しSEM等の拡大写真(倍率5000倍程度)により測定し、その中から最も大きな凝集偏析幅を計測した。具体的には結晶粒子間の3重点領域に外接する最小円の直径として測定した。

また、窒化けい素焼結体中の凝集偏析幅の平均値は観察視野の20箇所における偏析幅の平均値として算出した。

なお、SEM等の拡大写真で確認すると、凝集偏析は通常の粒界相より色が濃く映し出される(例えば、白黒写真の場合、窒化けい素結晶粒子が黒色、粒界相が白色に映し出され、凝集偏析では白色が濃く映し出される)ので区別は可能である。また、必要に応じて

EPMAにて希土類元素の存在を確認すると希土類元素の濃度が通常の粒界相より色濃く映し出されるので、この方法によっても区別可能である。

また、三点曲げ強度については焼結体から3mm×40mm×厚さ4mmの曲げ試験片を作成し、スパン（支点距離）を30mmとし、荷重の印加速度を0.5mm/minに設定した条件で測定した。

また各耐摩耗性部材の転がり特性は、第1図に示すようなスラスト型転がり摩耗試験装置を使用して測定した。この試験装置は、装置本体1内に配置された平板状の耐摩耗性部材2と、この耐摩耗性部材2上面に配置された複数の転動鋼球3と、この転動鋼球3の上部に配置されたガイド板4と、このガイド板4に接続された駆動回転軸5と、上記転動鋼球3の配置間隔を規制する保持器6とを備えて構成される。装置本体1内には、転動部を潤滑するための潤滑油7が充填される。上記転動鋼球3およびガイド板4は、日本工業規格（JIS G 4805）で規定される高炭素クロム軸受鋼（SUJ2）で形成される。上記潤滑油7としては、パラフィン系潤滑油（40℃での粘度：67.2mm²/S）やタービン油が使用される。

本実施例に係る板状の耐摩耗性部材の転がり寿命は、耐摩耗性部材2の上面に設定した直径40mmの軌道上に直径が9.35mmである3個のSUJ2製転動鋼球を配置し、タービン油の油浴潤滑条件下で、この転動鋼球3に439.2MPaの荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材2の表面が剥離するまでの回転数を転がり寿命として測定した。各測定結果を下記表1に示す。

【表1】

試料	気孔率 (%)	液相(粒界相)の 凝集偏析の幅(μm)		三点曲げ強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	転がり寿命 (回)
		平均値	最大値			
実施例 1	0.2	0.5	1	990	6.6	5×10 ⁷
実施例 2	0.02	0.6	1.5	1100	6.9	>1×10 ⁸
実施例 3	0.02	0.6	1.5	1080	6.9	>1×10 ⁸
比較例 1	0.2	3	6	900	6.1	2×10 ⁶
比較例 2	0.02	3.5	6.5	1020	6.2	6×10 ⁶
比較例 3	3.2	2.5	5.5	800	5.8	4×10 ⁵
比較例 4	1.3	3	6	875	6.0	1×10 ⁶

上記表1に示す結果から明らかなように各実施例に係る窒化けい素製耐摩耗性部材においては、所定の添加成分が含有されて形成されているため、気孔の発生が抑制されて最大凝集偏析幅が微小化されており、強度特性が良好であり、転がり寿命および耐久性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られた。また、表1には示されていないが、各実施例に係る耐摩耗性部材の粒界相中における最大気孔径は0.4 μm 以下であった。

一方、SiC成分を含有しない比較例1においては、液相成分の凝集偏析が大きくなり、強度特性および転がり寿命が低下した。

一方、比較例2のように焼結体にHIP処理を実施しても、SiC成分を含有しない場合は三点曲げ強度は高いが、凝集偏析の低減効果が十分ではなく、転がり寿命が低下した。

また、MgAl₂O₄スピネル粉末に代えてAl₂O₃粉末のみを添加した比較例3においては、焼結を十分に実施しても気孔率が大きく、また凝集偏析幅も大きくなるため、強度および転がり寿命が共に低下することが判明した。

さらに酸素含有量が高い窒化けい素粉末を使用した比較例4においては、酸素成分による気孔の発生量が大きく気孔率が大きくなり、凝集偏析幅も増加したため曲げ強度および転がり寿命が低下した。

次に本発明に係る耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

実施例1B～3Bおよび比較例1B～4B

前記実施例1～3および比較例1～4において作成した調合造粒粉をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を100 MPaの成形圧でラバープレス処理を実施することにより、圧碎強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径1.1 mmの球状成形体をそれぞれ調製した。

次に各球状成形体について、それぞれ対応する実施例または比較例と同一条件で脱脂・焼結し処理して緻密な焼結体を得た。さらに得られた焼結体を研磨加工して直径が9.52 mmであり、表面粗さが0.01 μmRa であるボール状に形成することにより、それぞれ実施例1B～3Bおよび比較例1B～4Bに係る耐摩耗性部材としての軸受用転動ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道上を測定して求めた中心線平均粗さ(Ra)として測定した。

また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、気孔率、粒界相中の凝集偏析幅の最大値および平均値、室温での圧砕強度、破壊靱性値および転がり疲労寿命を測定した。

5 なお、転がり疲労寿命は、第1図に示すスラスト型転がり摩耗試験装置を使用して測定した。ここで前記実施例1等においては評価対象が平板状の耐摩耗性部材2であり、この耐摩耗性部材2の表面を転動するボールはS U J 2 製転動鋼球3であったが、本実施例1 B ~ 2 B および比較例1 B ~ 3 B の窒化けい素製転動ボール8を評価対象とするため、耐摩耗性部材2の代わりにS U J 2 製の軸受鋼板9を配置した。

10 そして各転動ボールの転がり疲労寿命は、上記のように各耐摩耗性部材から直径が9.52 mmである3個の転動ボール8を調製する一方、S U J 2 製鋼板9の上面に設定した直径40 mmの軌道上に上記3個の転動ボール8を配置し、タービン油の油浴潤滑条件下でこの転動ボール8に5.9 G P aの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200 r p mの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボール8の表面が剥離するまでの時間として転がり疲労寿命を測定した。測定結果を下記表2
15 に示す。

【表2】

試料	気孔率 (%)	液相(粒界相)の凝集偏析の幅(μm)		圧砕強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	転がり疲労寿命 (hr)
		平均値	最大値			
実施例 1B	0.2	0.5	1	220	6.6	>400
実施例 2B	0.02	0.5	1.5	270	6.8	>400
実施例 3B	0.02	0.7	1.5	260	6.9	>400
比較例 1B	0.2	3	6	200	6.1	250
比較例 2B	0.02	3.5	6.5	240	6.2	300
比較例 3B	3.4	2.5	5.5	185	5.8	100
比較例 4B	1.3	3	6	190	6.0	200

20 上記表2に示す結果から明らかなように各実施例に係る窒化けい素製転動ボールにおいては、所定の添加成分を添加して形成されているため、気孔の発生が抑制されて粒界相の凝集偏析幅が微小化されており、圧砕強度が高く、転がり疲労寿命が400時間を超え耐久性に優れた窒化けい素製転動ボールが得られた。

一方、S i Cを含有しない比較例1Bにおいては、気孔の残存が多く、圧砕強度および

転がり疲労寿命が低下した。

一方、比較例 2 B のように焼結後に H I P 処理しても S i C を含有しない場合には、気孔径の縮小化効果はあるが転がり疲労寿命が低下した。

また、 $A l_2 O_4$ スピネルに代えて $A l_2 O_3$ のみを含有させた比較例 3 B においては、
5 焼結を十分に実施しても気孔率が大きくなるため、圧碎強度および転がり疲労寿命が共に低下することが判明した。

さらに酸素含有量が多い原料粉末を使用した比較例 4 B においては、酸素成分による液相成分および気孔の発生量が多く、気孔率、圧碎強度、破壊靱性値および転がり疲労寿命がいずれも不十分であった。

10 なお、上記各実施例に係る窒化けい素製転動ボールの転がり疲労寿命を測定する際に、直径 9.52 mm の転動ボールを 3 個使用したが、他の直径を選択するとともに配置個数を変えた場合においても、その荷重条件や転動条件に応じた転がり特性が得られることが確認されている。

次に前記実施例以外の組成または処理条件によって調製した板状の耐摩耗性部材について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。
15

実施例 4 ~ 3 5

実施例 4 ~ 3 5 として実施例 1 において使用した窒化けい素原料粉末と、 $Y_2 O_3$ 粉末と、 $M g A l_2 O_4$ スピネル粉末と、S i C 粉末と、表 3 ~ 4 に示すように平均粒径 0.9 ~ 1.0 μm の各種希土類酸化物粉末の他に、平均粒径 0.5 μm の M g O 粉末と、平均粒径 1.0 μm の $A l_2 O_3$ 粉末の他に平均粒径 0.4 ~ 0.5 μm の各種化合物粉末を表 3 ~ 4 に示す組成比となるように調合して原料混合体をそれぞれ調製した。
20

次に得られた各原料混合体を実施例 1 と同一条件で成形脱脂処理した後、表 3 ~ 4 に示す条件で焼結を実施し、さらに H I P 処理することにより、それぞれ実施例 4 ~ 3 5 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を製造した。

25 比較例 5 ~ 1 4

一方比較例 5 ~ 1 4 として表 3 ~ 4 に示すように、 $Y_2 O_3$ などの希土類酸化物、 $M g A l_2 O_4$ スピネル、S i C 等の各種添加物を過少量に添加したり、または過量に添加して各比較例用の原料混合体をそれぞれ調製した。

次に得られた各原料混合体を実施例 4 と同一条件で成形脱脂処理した後、表 3～4 に示す条件で焼結し、さらに H I P 処理することにより、それぞれ比較例 5～14 に係る窒化けい素製耐摩耗性部材を製造した。

- こうして製造した各実施例および比較例に係る各窒化けい素製耐摩耗性部材について、
- 5 実施例 1 と同一条件で気孔率、粒界相中の凝集偏析幅の最大値および平均値、室温での三点曲げ強度、破壊靱性値および円板の転がり寿命を測定して下記表 3～4 に示す結果を得た。

【表3】

試料	原料組成 (質量%)				他成分	焼結条件 温度 × 時間 × 压力 (°C) × (hr) × (MPa)	HIP条件 温度 × 時間 × 压力 (°C) × (hr) × (MPa)	気孔率 (%)	液相(粒界相)の凝 集偏析の幅(μm)		三点曲げ 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	円板の転が り寿命 (回)
	Si ₃ N ₄	希土類酸化物	MgAl ₂ O ₄ スピネル	SiC					平均値	最大値			
4	89	Y ₂ O ₃	5	5	1	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	1	2	1050	6.8	6 × 10 ⁷
5	85	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.02	0.6	1.5	1100	6.9	>1 × 10 ⁸
6	80	Y ₂ O ₃	5	10	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.02	0.4	1	1035	6.5	>1 × 10 ⁸
7	90	Y ₂ O ₃	2	3	5	1600 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.08	1.5	2.5	1000	6.5	>1 × 10 ⁸
8	82	Y ₂ O ₃	10	3	5	1600 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.02	1.5	2.5	980	6.6	>1 × 10 ⁸
9	90	Y ₂ O ₃	5	2	3	1600 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.08	0.5	1	1000	6.8	>1 × 10 ⁸
10	83	Y ₂ O ₃	5	7	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.02	1	2	1050	6.6	>1 × 10 ⁸
11	84	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1125	6.8	>1 × 10 ⁸
12	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.4	1	1110	6.8	>1 × 10 ⁸
13	80	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.4	1	1000	6.5	>1 × 10 ⁸
14	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.6	1.5	1100	6.8	>1 × 10 ⁸
15	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1090	6.9	>1 × 10 ⁸
16	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1040	6.7	>1 × 10 ⁸
17	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1085	6.8	>1 × 10 ⁸
18	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1040	6.8	>1 × 10 ⁸
19	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1040	6.8	>1 × 10 ⁸
20	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1000	6.7	>1 × 10 ⁸
21	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1130	7.0	>1 × 10 ⁸
22	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1600 × 6 × 0.01	なし	0.2	0.3	1	1050	6.9	5 × 10 ⁷
23	85	CeO ₂	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.6	1.5	1020	6.8	>1 × 10 ⁸
24	83	Er ₂ O ₃	7	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1.5	1100	7.0	>1 × 10 ⁸
25	83	Nd ₂ O ₃	7	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1070	6.5	>1 × 10 ⁸
26	83	Sm ₂ O ₃	7	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1.5	1050	6.5	>1 × 10 ⁸
27	83	Ho ₂ O ₃	7	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1080	6.7	>1 × 10 ⁸
28	83	Yb ₂ O ₃	7	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1	1010	6.7	>1 × 10 ⁸
29	83	Dy ₂ O ₃	7	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1.5	1050	6.8	>1 × 10 ⁸
5	89	Y ₂ O ₃	1	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.2	0.7	1.5	890	5.9	6 × 10 ⁶
6	75	Y ₂ O ₃	15	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.05	2	4	880	5.8	1 × 10 ⁶
7	89	Y ₂ O ₃	5	1	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	1.5	0.5	1	890	6.4	2 × 10 ⁶
8	81	Y ₂ O ₃	5	9	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	1	2	900	6.3	8 × 10 ⁶
9	75	Y ₂ O ₃	5	5	15	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	1.5	0.3	1	850	5.8	2 × 10 ⁶
10	78	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.02	0.7	1.5	890	6.3	5 × 10 ⁶

実

施

例

比較例

【表4】平板状耐摩耗性部材

試料	原料組成 (質量%)					焼結条件 温度 × 時間 × 压力 (°C) × (hr) × (MPa)	HIP条件 温度 × 時間 × 压力 (°C) × (hr) × (MPa)	気孔率 (%)	液相(粒界相)の凝集偏析の幅(μm)		三点曲げ 強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	円板の転がり寿命 (回)					
	Si ₃ N ₄	希土類酸化物	Al ₂ O ₃	MgO	SiC				他成分	平均値				最大値				
実施例	30	86	Y ₂ O ₃	5	2	2	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.3	1	1100	6.9	>1 × 10 ⁸
	31	84	Y ₂ O ₃	5	5	1	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1.5	1070	6.6	>1 × 10 ⁸
	32	84	Y ₂ O ₃	5	4	2	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.6	1.5	1080	6.7	>1 × 10 ⁸
	33	86	Y ₂ O ₃	5	4	2	3				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.8	1.5	1120	7.0	>1 × 10 ⁸
	34	83	Y ₂ O ₃	5	3.5	1.5	5		TiO ₂ ZrO ₂	1 1		1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.4	1	1110	6.9
比較例	35	83	Y ₂ O ₃	5	3.5	1.5	5		TiO ₂ ZrO ₂	1 1		なし	0.3	0.3	1	1000	6.8	4 × 10 ⁷
	11	88	Y ₂ O ₃	5	1	1	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	1.5	0.5	1	880	6.2	2 × 10 ⁶
	12	81	Y ₂ O ₃	5	7	2	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.8	2	900	6.2	7 × 10 ⁶
	13	86.5	Y ₂ O ₃	5	3	0.5	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	1.2	0.5	1	850	6.5	4 × 10 ⁶
14	81	Y ₂ O ₃	5	5	4	5				1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	1.8	3.5	890	6.4	5 × 10 ⁶	

上記表3～4に示す結果から明らかなように、所定量の希土類元素を含み、各種添加物の含有量を規定した原料成形体を焼結し、焼結後に必要に応じてHIP処理を実施して製造された各実施例に係る耐摩耗性部材においては、気孔の発生が抑制されて粒界相の凝集偏析幅が微小化されており、強度特性が良好であり、大部分の転がり寿命が 10^8 回を超えており、耐久性に優れた窒化けい素製耐摩耗性部材が得られている。

- 一方、比較例5～14で示すように、希土類成分などの各種添加物の添加量を本発明で規定する範囲外とした焼結体では、十分な焼結処理やHIP処理を実施しても、転動ボールの転がり寿命が低く、焼結体の気孔率、凝集偏析幅、三点曲げ強度、破壊靱性値等のいずれかの特性において本発明で規定する特性要件が満たされていないことが確認できる。
- 10 次に上記実施例4～25および比較例5～14に係る耐摩耗性部材を軸受材の転動ボールに適用した場合について以下の実施例および比較例を参照して具体的に説明する。

実施例4B～35Bおよび比較例5B～14B

- 前記実施例4～35および比較例5～14において作成した調合造粒粉をそれぞれ金型に充填加圧して球状の予備成形体を調製した。さらに各予備成形体を100MPaの成形圧でラバープレス処理を実施することにより、圧碎強度測定用および転がり寿命測定用サンプルとしての直径11mmの球状成形体をそれぞれ調製した。

- 次に各球状成形体について、実施例1と同一条件で脱脂処理を行った後に、表5～6に示す焼結条件およびHIP条件で処理し、さらに得られた焼結体を研摩加工して直径が9.52mmであり、表面粗さが $0.01\mu\text{mRa}$ であるボール状に形成することにより、それぞれ実施例4B～35Bおよび比較例5B～14Bに係る耐摩耗性部材としての軸受用転動ボールを調製した。なお、上記表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を使用し、転動ボールの赤道上を測定して求めた中心線平均粗さ(Ra)として測定した。

- また上記のようにして調製した各実施例および比較例に係る耐摩耗性部材としての転動ボールについて、気孔率、粒界相中の凝集偏析幅、圧碎強度、破壊靱性値および転がり疲労寿命を実施例1Bと同様にして測定した。測定結果を下記表5～6に示す。

【表5】 転動ボール状耐摩耗性部材

試料	原料組成 (質量%)				他成分	焼結条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	HIP条件 温度×時間×圧力 (°C)×(hr)×(MPa)	気孔率 (%)	液相(粒界相)の凝 集偏析の幅(μm)		圧碎強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	ボールの転 がり寿命 (hr)
	Si ₃ N ₄	希土類酸化物 スピネル	MgAl ₂ O ₄	SiC					平均値	最大値			
4B	89	Y ₂ O ₃	5	5	1	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	1	2	235	6.8	>400
5B	85	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.02	0.6	1.5	275	6.9	>400
6B	80	Y ₂ O ₃	5	5	10	1550×6×0.01	1500×1×100	0.02	0.4	1	230	6.5	>400
7B	90	Y ₂ O ₃	2	5	3	1600×6×0.01	1500×1×100	0.08	1.5	2.5	220	6.5	>400
8B	82	Y ₂ O ₃	10	5	3	1600×6×0.01	1500×1×100	0.02	1.5	2.5	215	6.6	>400
9B	90	Y ₂ O ₃	5	2	3	1600×6×0.01	1500×1×100	0.08	0.5	1	230	6.8	>400
10B	83	Y ₂ O ₃	5	7	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.02	1	2	250	6.6	>400
11B	84	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	285	6.8	>400
12B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.4	1	270	6.8	>400
13B	80	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.4	1	225	6.5	>400
14B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.6	1.5	270	6.8	>400
15B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	270	6.9	>400
16B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	240	6.7	>400
17B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	260	6.8	>400
18B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	245	6.8	>400
19B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	240	6.8	>400
20B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	210	6.7	>400
21B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	285	7.0	>400
22B	83	Y ₂ O ₃	5	5	5	1600×6×0.01	なし	0.2	0.3	1	245	6.9	>400
23B	85	CeO ₂	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.6	1.5	230	6.8	>400
24B	83	Er ₂ O ₃	7	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1.5	270	7.0	>400
25B	83	Nd ₂ O ₃	7	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	255	6.5	>400
26B	83	Sm ₂ O ₃	7	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1.5	240	6.5	>400
27B	83	Ho ₂ O ₃	7	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	260	6.7	>400
28B	83	Yb ₂ O ₃	7	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1	225	6.7	>400
29B	83	Dy ₂ O ₃	7	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	0.5	1.5	235	6.8	>400
5B	89	Y ₂ O ₃	1	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.2	0.7	1.5	195	5.9	295
6B	75	Y ₂ O ₃	15	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.05	2	4	190	5.8	200
7B	89	Y ₂ O ₃	5	1	5	1550×6×0.01	1500×1×100	1.5	0.5	1	200	6.4	225
8B	81	Y ₂ O ₃	5	9	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.01	1	2	200	6.3	330
9B	75	Y ₂ O ₃	5	5	15	1550×6×0.01	1500×1×100	1.5	0.3	1	175	5.8	230
10B	78	Y ₂ O ₃	5	5	5	1550×6×0.01	1500×1×100	0.02	0.7	1.5	195	6.3	260

実 施 例

比 較 例

【表6】 転動ボール状耐摩耗性部材

試料	原 料 組 成 (質 量 %)					焼結条件 温度 × 時間 × 压力 (°C) × (hr) × (MPa)	HIP条件 温度 × 時間 × 压力 (°C) × (hr) × (MPa)	気孔率 (%)	液相(粒界相)の 凝集偏析の幅 (μm)		圧碎強度 (MPa)	破壊靱性値 (MPa·m ^{1/2})	ボールの転 がり寿命 (hr)	
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SiC				他成分	平均値				最大値
30B	86	Y ₂ O ₃	5	2	2	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.3	1	270	6.9	>400
31B	84	Y ₂ O ₃	5	5	1	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.5	1.5	260	6.6	>400
32B	84	Y ₂ O ₃	5	4	2	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.6	1.5	260	6.7	>400
33B	86	Y ₂ O ₃	5	4	2	3	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.8	1.5	280	7.0	>400
34B	83	Y ₂ O ₃	5	3.5	1.5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.4	1	270	6.9	>400
35B	83	Y ₂ O ₃	5	3.5	1.5	5	1550 × 6 × 0.01	なし	0.3	0.3	1	225	6.8	>400
11B	88	Y ₂ O ₃	5	1	1	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	1.5	0.5	1	190	6.2	225
12B	81	Y ₂ O ₃	5	7	2	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	0.8	2	205	6.2	280
13B	86.5	Y ₂ O ₃	5	3	0.5	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	1.2	0.5	1	180	6.5	245
14B	81	Y ₂ O ₃	5	5	4	5	1550 × 6 × 0.01	1500 × 1 × 100	0.01	1.8	3.5	195	6.4	255

上記表5～6に示す結果から明らかなように、所定量の希土類元素を含み、 $MgAl_2O_4$ スピネル、 SiC などの各種添加物の含有量を規定した原料成形体を焼結し、必要に応じてHIP処理を実施して製造された各実施例に係る転動ボールにおいては、気孔の発生が抑制されて粒界相中の凝集偏析が微小化されており、圧碎強度特性が良好であり、転
5 がり疲労寿命がいずれも400時間を超えており、耐久性に優れた窒化けい素製転動ボールが得られている。

一方、比較例5B～14Bで示すように、希土類成分などの各種添加物の添加量が本発明で規定する範囲外とした焼結体では、十分な焼結処理およびHIP処理を実施しても、
10 転動ボールの転がり疲労寿命が低く、焼結体の気孔率、凝集偏析幅、三点曲げ強度等のいずれかの特性において本発明で規定する特性要件が満たされていないことが確認できる。

産業上の利用可能性

以上説明の通り、本発明に係る耐摩耗性部材およびその製造方法によれば、所定量の希
15 土類元素、 $MgAl_2O_4$ スピネルまたは酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとの混合物、炭化けい素、 Ti 、 Hf 、 Zr 、等の化合物を添加した原料混合体を調製しているため、焼結性が大幅に改善され、 $1600^{\circ}C$ 以下の低温度で焼結した場合においても、従来の窒化けい素焼結体と同等以上の緻密性および高い機械的強度に加えて、優れた耐摩耗性、特に転がり寿命特性が優れた転がり軸受部材として好適な窒化けい素製耐摩耗性部材が得
20 られる。

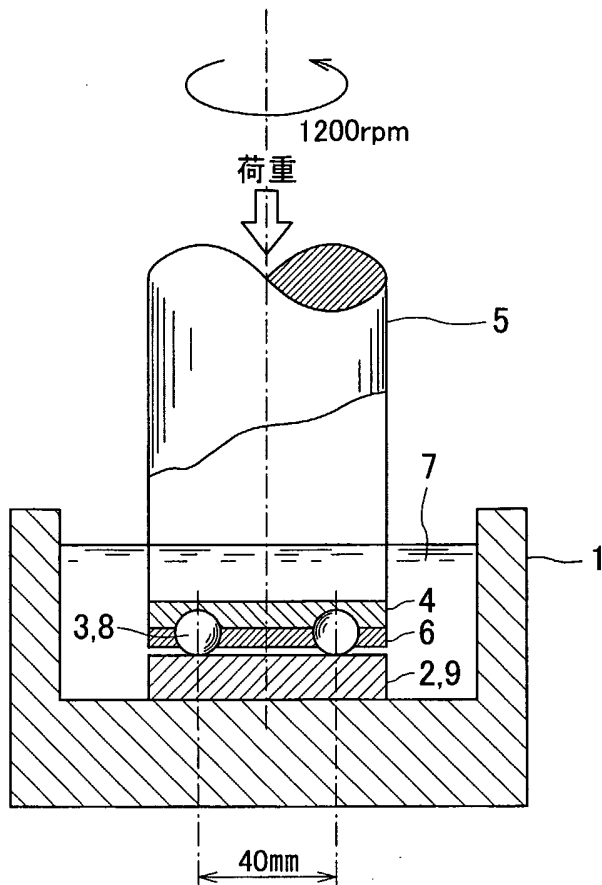
また、気孔の発生が抑制されて最大気孔径を極微小化することが可能であり、転がり寿命特性および耐久性が優れた耐摩耗性部材が得られる。そのため、この耐摩耗性部材を転
がり軸受部材として使用して軸受部を調製した場合には、長期間に亘って良好な転動特性を維持することが可能であり、動作信頼性および耐久性に優れた回転機器を提供すること
25 ができる。

請求の範囲

1. 焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～10質量%, $MgAl_2O_4$ スピネルを2～7質量%, 炭化けい素を1～10質量%, Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下含有し、気孔率が1%以下であり、3点曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値が $6.3 MPa \cdot m^{1/2}$ 以上である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材。
5
- 10 2. 焼結助剤として希土類元素を酸化物に換算して2～10質量%, 酸化マグネシウムを1～2質量%, 酸化アルミニウムを2～5質量%, 炭化けい素を1～10質量%, Ti, Zr, Hf, W, Mo, Ta, NbおよびCrからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下含有し、気孔率が1%以下であり、3点曲げ強度が900MPa以上であり、破壊靱性値が $6.3 MPa \cdot m^{1/2}$ 以上である窒化けい素焼結体から成ることを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材。
15
3. 前記窒化けい素焼結体の粒界相に存在する凝集偏析の幅の最大値が $5 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材。
- 20 4. 前記窒化けい素焼結体の粒界相に存在する凝集偏析の幅の平均値が $2 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の窒化けい素製耐摩耗性部材。
- 25 5. 前記窒化けい素焼結体からなる板状の耐摩耗性部材の上面に設定した直径40mmの軌道上に直径が9.35mmである3個のSUJ2製転動鋼球を配置し、この転動鋼球に39.2MPaの荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素製耐摩耗性部材の表面が剥離するまでの回転数で定義される転

6. 前記窒化けい素焼結体の圧碎強度が200MPa以上であり、この窒化けい素焼結体からなる耐摩耗性部材から直径が9.35mmである3個の転動ボールを調製する一方、S U J 2 製鋼板の上面に設定した直径40mmの軌道上に上記3個の転動ボールを配置し、この転動ボールに5.9GPaの最大接触応力が作用するように荷重を印加した状態で回転数1200rpmの条件下で回転させたときに、上記窒化けい素焼結体製転動ボールの表面が剥離するまでの時間で定義される転がり疲労寿命が400時間以上であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の耐摩耗性部材。
7. 酸素を1.5質量%以下、 α 相型窒化けい素を90質量%以上含有し、平均粒径が1.0 μ m以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して2~10質量%、MgAl₂O₄スピネルを2~7質量%、炭化けい素を1~7質量%、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で温度1600℃以下で焼結することを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。
8. 酸素を1.5質量%以下、 α 相型窒化けい素を90質量%以上含有し、平均粒径が1.0 μ m以下の窒化けい素粉末に、希土類元素を酸化物に換算して2~10質量%、酸化マグネシウムを1~2質量%、酸化アルミニウムを2~5質量%、炭化けい素を1~7質量%、Ti, Hf, Zr, W, Mo, Ta, Nb, Crからなる群より選択される少なくとも1種を酸化物に換算して5質量%以下添加した原料混合体を成形して成形体を調製し、得られた成形体を非酸化性雰囲気中で温度1600℃以下で焼結することを特徴とする窒化けい素製耐摩耗性部材の製造方法。
9. 焼結後、前記窒化けい素焼結体に対し、30MPa以上の非酸化性雰囲気中で温度1

1/1



スラスト型転がり摩擦試験装置

第1図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/587

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-260669 A (Toyota Motor Corp.), 16 September, 1992 (16.09.92), Claims; table 1 (Family: none)	1, 5, 6
Y	JP 9-20563 A (Kabushiki Kaisha Toshiba), 21 January, 1997 (21.01.97), Claims; Par. Nos. [0001], [0012] to [0016]; tables 1, 3 (Family: none)	1, 5, 6
X	US 5187127 A (Kabushiki Kaisha Toshiba), 16 February, 1993 (16.02.93), Claims; table 1 & JP 64-76973 A Claims; table 1	2, 5, 6

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2002 (17.10.02)Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07435

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-35454 A (Toshiba Corp.), 16 February, 1988 (16.02.88), Claims; tables (Family: none)	2, 5, 6
A	JP 63-134567 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 07 June, 1988 (07.06.88), Claims; examples; Figs. 6, 7 (Family: none)	1-9
A	JP 2-221160 A (Japan Metals & Chemicals Co., Ltd.), 04 September, 1990 (04.09.90), Claims; page 3, lower right column, lines 7 to 14 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C04B35/587

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C04B35/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 4-260669 A (トヨタ自動車株式会社) 1992.09.16, 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	1, 5, 6
Y	J P 9-20563 A (株式会社東芝) 1997.01.21, 特許請求の範囲, 【0001】段落, 【0012】 - 【0016】段落, 表1, 表3 (ファミリーなし)	1, 5, 6
X	US 5187127 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 1993.02.16, 特許請求の範囲, TABLE 1 & J P 64-76973 A, 特許請求の範囲, 表1	2, 5, 6

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>
--	---

国際調査を完了した日 17.10.02

国際調査報告の発送日 29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 深草 祐一



4T 9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 6 3 - 3 5 4 5 4 A (株式会社東芝) 1988. 02. 16, 特許請求の範囲, 表 (ファミリーなし)	2, 5, 6
A	J P 6 3 - 1 3 4 5 6 7 A (株式会社豊田中央研究所) 1988. 06. 07, 特許請求の範囲, 実施例, 第6図, 第7図 (ファミリーなし)	1 - 9
A	J P 2 - 2 2 1 1 6 0 A (日本重化学工業株式会社) 1990. 09. 04 特許請求の範囲, 第3頁右下欄第7 - 1 4行 (ファミリーなし)	1 - 9